

Reference (8)

WPI Acc No: 1990-174251/199023

Impact-resistant block copolymers for mfg. food containers, etc. -
contain 2 polymer blocks of vinyl aromatic hydrocarbon(s) and block of
polyisoprene

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2113007	A	19900425	JP 88266640	A	19881022	199023 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88266640 A 19881022

Abstract (Basic): JP 2113007 A

Block copolymers contain at least two polymer blocks (A) comprising vinyl aromatic hydrocarbons and at least one polymer block (B) comprising isoprene and contain 65-90 wt.% of vinyl aromatic hydrocarbon component. The block copolymers have a number average mol. wt. (Mn) of 100,000-500,000 and contain at least one polymer block (A) at the end of the copolymers. One of the polymer blocks (A) contains vinyl aromatic hydrocarbons in amts. of 55-75 wt.% of the total amt. of vinyl aromatic hydrocarbons of the block copolymer.

Styrene is pref. used as a vinyl aromatic hydrocarbon. Organic Li cpds. e.g. n-butyllithium, phenyllithium are used as initiators in amts. of 0.04-0.5 pts.wt. to 100 pts.wt. of monomer components.

USE/ADVANTAGE - Used for mfg. sheet, film, food vessels and packing material. The block copolymers have improved impact resistance without lowering the transparency and melt fluidity.

In an example 4500 cyclohexane and 1 g of THF were charged in an autoclave and heated to 70 deg.C. Hexane soln. contg. 05. g n-butyllithium and then 450 g styrene were added to the autoclave and polymerised for 1 hr. 80 g isoprene was supplied and polymerised. 100 g styrene, 80 g isoprene, 100 g styrene, 80 g isoprene and 100 g styrene were added to the system every 60 mins. After the final addn. of styrene, the mixt. was polymerised for 60 mins. The conversion was 100%. The polymerisation temp. was 70 deg.C. The polymer soln. was blended with 2,6-di-t-butyl-p-cresol. Cyclohexane was removed by heating. The block copolymer had a Mn of 28x10 power 4. (7pp Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A18; A92

International Patent Class (Additional): C08F-297/04

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-113007

⑪ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月25日

C 08 F 297/04

MRE

7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 耐衝撃性ブロック共重合体

⑮ 特 願 昭63-266640

⑯ 出 願 昭63(1988)10月22日

⑰ 発 明 者 樋 口 義 行 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑱ 発 明 者 寺 本 俊 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 竹 内 幹 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

に関するものである。

〔従来の技術〕

1. 発 明 の 名 称

耐衝撃性ブロック共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックAを少なくとも2個と、イソプレンを主体とする重合体ブロックBを少なくとも1個有し、全共重合体中のビニル芳香族炭化水素成分の含有量が65～90重量%であるブロック共重合体であって、全共重合体の数平均分子量が100,000～500,000であり、かつ共重合体末端に重合体ブロックAを少なくとも1個有し、そのいずれか1個の重合体ブロックAのビニル芳香族炭化水素含有量がブロック共重合体全体のビニル芳香族炭化水素の55～75重量%であることを特徴とする耐衝撃性ブロック共重合体。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐衝撃性に優れたブロック共重合体

現在、透明性、耐衝撃性、高屈曲寿命性、引張強度などの物性にバランスのとれた熱可塑性樹脂の要求があり、スチレン含量の多いスチレン-ブタジエンブロック共重合体によって、ある程度バランスのとれた物が提供されている。最近に至り、透明性および熔融流動性を犠牲にせず、より耐衝撃性のよい樹脂の開発が望まれるようになってきており、耐衝撃性を向上させるためにはブタジエン含量を増加させたり、ポリマーの分子量を増大させる方法が考えられている。しかし、ポリマー中のブタジエン含量を増加させるとポリマーの剛性が低くなったり、ポリスチレンとブレンドしたときの透明性が悪くなる。またポリマーの平均分子量を増大させると、ブロック共重合体は熱可塑性樹脂としての加工、成形時に熔融流動性が悪くなり、成形不良が発生しやすくなり、成形温度を高く設定することが必要になる。しかし、成形温度を高くすればポリマーの熱劣化による物性の

低下という問題が発生する。

このように上記物性は二律背反的な要素が多く、未だ充分満足できるものではなかった。また、熔融流動性を犠牲にしないで高分子ポリマーを導入する方法としては、重合途中に開始剤を分割添加し、低分子ポリマーを混入させる方法が知られている（特公昭59-52171）。

この方法では、低分子ポリマー混入によって熔融流動性の向上を可能にしているが、耐衝撃性などポリマー強度は、低分子ポリマーによる影響を完全に回避することはできなかった。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

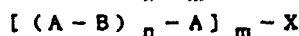
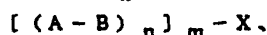
本発明者らは、上記問題点について鋭意検討した結果、ブロック共重合体のブタジエン部をイソプレンに変え、特定な構造にしたブロック共重合体が熔融流動性を犠牲にすることなく、耐衝撃性などのポリマー強度を格段に向上させることを見出し、本発明に至った。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、ビニル芳香族炭化水素を主体とする

重合体ブロックAを少なくとも2個と、イソプレンを主体とする重合体ブロックBを少なくとも1個有し、全共重合体中のビニル芳香族炭化水素成分の含有量が65～90重量%であるブロック共重合体であって、全共重合体の数平均分子量が100,000～500,000であり、かつ共重合体末端に重合体ブロックAを少なくとも1個有し、そのいずれか1個の重合体ブロックAのビニル芳香族炭化水素含有量がブロック共重合体全体のビニル芳香族炭化水素の55～75重量%であることを特徴とする耐衝撃性ブロック共重合体を提供するものである。

本発明に使用するブロック共重合体のポリマー構造としては、例えば次式で表わされるものが挙げられる。



（ただし式中、Aはビニル芳香族炭化水素の重合体ブロックを示し、Bはイソプレンの重合体ブ

ロックを示す。Xはカップリング剤の残基を示す。nは好ましくは1～5、さらに好ましくは1～4、特に好ましくは1～3の整数を示し、mは2以上、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の整数を示す。）

本発明のブロック共重合体は、一般に知られている逐時重合法で製造することができる。すなわち、炭化水素溶媒中にエーテルまたは第3級アミンを添加し、有機リチウムを開始剤として、ビニル芳香族炭化水素、イソプレン、ビニル芳香族炭化水素の順に添加し、その後、必要とされる回数、例えば0～8回、好ましくは0～6回、イソプレン、ビニル芳香族炭化水素の添加をくり返すことができる。各々の添加後は、反応が終了するに充分な時間を取りながら重合を続ける。その後必要であれば多官能性処理剤の添加を行い、リビングポリマーをカップリング反応することができる。

当該ブロック共重合体を製造する場合、重合温度範囲は通常0～150℃、好ましくは30～120℃であり、この範囲内であれば等温重合法で

も断熱重合法でも得ることができる。

本発明に使用するビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレンなどが使用できる。このうちスチレンの使用が好ましい。

炭化水素溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ブタンなどの単独、または混合物が用いられる。

有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、iso-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウムなどがあり、モノマー100重量部あたり0.04～0.50重量部の割合で用いられる。

エーテルまたは第3級アミンとしては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン、エチレングリコールジメチ

ルエテル、トリエチルアミン、N-ジメチルアニリン、ピリジンなどのエーテル化合物、および第3級アミン化合物が用いられる。

多官能性処理剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、アジピン酸ジエチル、クエン酸トリエチル、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化炭素などを用いることができる。

当該ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素は65～90重量%、好ましくは70～90重量%であるが、ビニル芳香族炭化水素が65重量%以下では、ポリマーの剛性が低下すると同時にポリスチレンとブレンドして使用されるとき透明性が低下するため好ましくない。また、90重量%以上では、ポリスチレンとブレンドしたときの耐衝撃性が不足する。

また、数平均分子量は100,000～500,000がよいが、リニアタイプと分岐状タイプでは熔融流動性に多少の差がある。リニアタイプでは、好ましくは100,000～300,000

であり、分岐状タイプでは、好ましくは120,000～400,000である。数平均分子量が100,000以下では耐衝撃性に効果が見られず、500,000以上では熔融流動性が悪く、加工、成形が困難になる。

本発明のポリマーを製造させるにあたり、最初または最後にビニル芳香族炭化水素の全使用量の55～75重量%、好ましくは57～70重量%を反応させる必要がある。55%以下であったり75%以上であると、耐衝撃性の向上効果が少ない。また途中で、この範囲内のビニル芳香族炭化水素を使用しても耐衝撃性の向上効果が少なく好ましくない。

[発明の効果]

本発明のブロック共重合体は、透明性、熔融流動性を低下させることなく、耐衝撃性などポリマー強度の向上がはかられていることから、単独またはポリスチレンと混合して各種成形品の成形素材として用いることができる。すなわち、シート、フィルム類から食品容器包装類、プリスター包装

材、包装フィルムなど、また、射出成形、ブロー成形などにより玩具、日用品、雑貨などに好適に使用できる。

以下に本発明の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明が限定されるものではない。

実施例1～3

洗浄、乾燥した攪拌機、ジャケット付きのオートクレープに、窒素雰囲気下でマイクロヘキサン4500g、テトラヒドロフラン1gを仕込んだ後、内温を70℃にした。次に、表-1に示す量のn-ブチルリチウムを含むヘキサン溶液を添加し、スチレン450gを添加した。60分間重合を行った後、イソブレン80g添加し再び60分間重合を続けた。その後、スチレン100g、イソブレン80g、スチレン100g、イソブレン80g、スチレン100gの順で60分毎に添加した。各々の添加直前の重合転化率は実質的に100%であった。また、最後のスチレン添加後60分間重合を続けた結果も、重合転化率は実質的

に100%であった。重合中は温度を常に70℃になるよう調節した。

重合終了後、重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチルp-クレゾールを添加した後、シクロヘキサンを加熱除去してブロック共重合体を得た。比較例1～2

実施例1～3と同様の処方でイソブレンをブタジエンに変更して重合を実施した。

比較例3～4

実施例1～3と同様の処方で表-1に示す量のn-ブチルリチウムで重合を実施した。

実施例4～6

実施例1～3と同様の処方で表-2に示す量のn-ブチルリチウムで重合を実施し、最後のスチレン添加60分後に表-2に示す量の多官能末端処理剤を添加し、60分間でカップリング反応を行い、実施例1～3と同様の処方で重合体を得た。比較例5～6

実施例4～6と同様の処方でイソブレンをブタジエンにて変更して重合を実施した。

比較例7~8

実施例4~6と同様の処方で表-2に示した量のn-ブチルリチウムで重合を実施した。

実施例7

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン400g、イソブレン80g、スチレン150g、イソブレン80g、スチレン100g、イソブレン80g、スチレン100gの順で重合を実施した。

実施例8

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン490g、イソブレン80g、スチレン100g、イソブレン80g、スチレン80g、イソブレン80g、スチレン80gの順で重合を実施した。

実施例9

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン560g、イソブレン80g、スチレン70g、イソブレン80g、スチレン60g、イソブレン80g、スチレン60gの順で重合を実施した。

スチレン500g、イソブレン120g、スチレン150g、イソブレン120g、スチレン100gの順で重合を実施した。

実施例12

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン600g、イソブレン60g、スチレン150g、イソブレン60g、スチレン150gの順で重合を実施した。

比較例11

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン400g、イソブレン250g、スチレン100g、イソブレン200g、スチレン100gの順で重合を実施した。

比較例12

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン600g、イソブレン45g、スチレン250g、イソブレン45g、スチレン100gの順で重合を実施した。

実施例3

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をス

した。

比較例9

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン340g、イソブレン80g、スチレン140g、イソブレン80g、スチレン140g、イソブレン80g、スチレン130gの順で重合を実施した。

比較例10

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン600g、イソブレン80g、スチレン50g、イソブレン80g、スチレン50g、イソブレン80g、スチレン50gの順で重合を実施した。

実施例10

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン400g、イソブレン160g、スチレン150g、イソブレン160g、スチレン100gの順で重合を実施した。

実施例11

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をス

チレン490g、イソブレン240g、スチレン260gの順で重合を実施した。

実施例14

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン490g、イソブレン80g、スチレン130g、イソブレン80g、スチレン130g、イソブレン80gの順で重合を実施した。

実施例15

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加を①スチレン410g、②イソブレン48g、③スチレン68g、その後②、③を4回くり返しの順で重合を実施した。

比較例13

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加をスチレン75g、イソブレン80g、スチレン450g、イソブレン80g、スチレン225g、イソブレン80gの順で重合を実施した。

比較例14

実施例1~3と同様の処方で単量体の添加を①スチレン110g、②イソブレン30g、その後

①、②を6回くり返しの順で重合を実施した。

以上の結果を次表に示した。

なお、得られたブロック共重合体の物性評価は次の方式により行った。

〔分析・評価方法〕

数平均分子量：株式会社 GPC 使用

使用カラム G4000HXL

MI 値：JIS K-7210 200℃

5.0kg 荷重法

アイソット衝撃：JIS K-7110

透明性・HAZE：JIS K-7105

成形性・外観：

射出成形テスト時のテストピース外観で判断した。

○：テストピースにカスリ、フローマークが見られない。

△：テストピースの半分以下にカスリ、フローマークが見られた。

×：テストピース全体にカスリ、フローマークが発生したり、成形不良があった。

表 - 1

	開始剤	多官能末端処理剤	単量体					分子重量	熔融流動性	耐衝撃性	透明性	成形性
			全スチレン (g)	全イソブレン (g)	全ブタジエン (g)	最初のスチレンの場合 (%)	全添加回数					
	n-ブチルリチウム (g)							数平均分子量 ($\times 10^4$)	MI 値 (200℃・5 kg) (g/10分)	アイソット衝撃 ノッチ付 (kg・cm/ed)	HAZE (%)	外観
実施例1	0.5		750	240		60	7	28	0.1以下	7.2	2.4	△
2	0.8		750	240		60	7	16	2.3	5.8	2.3	○
3	1.2		750	240		60	7	9	83.0	3.8	2.4	○
比較例1	0.5		750		240	60	7	29	0.1以下	7.3	2.4	×
2	0.8		750		240	60	7	17	0.1以下	5.6	2.2	×
3	0.3		750	240		60	7	55	0.1以下	7.4	2.4	×
4	1.5		750	240		60	7	7	376	2.0	2.3	○

表 - 2

	開始剤	多官能末端処理剤	単量体					分子量	熔融流動性	耐衝撃性	透明性	成形性
	n-ブチルリチウム(g)	四塩化ケイ素	全スチレン(g)	全イソブレン(g)	全ブタジエン(g)	最初のスチレンの場合(%)	全添加回数	数平均分子量($\times 10^4$)	M I 値(200℃・5 kg)(g/10分)	アイゾット衝撃ノッチ付(kg・cm/cd)	H A Z E (%)	外観
実施例4	1.0	0.6	750	240		60	7	38	0.1以下	6.8	2.9	△
5	1.5	0.9	750	240		60	7	21	1.8	5.9	2.8	○
6	2.0	1.2	750	240		60	7	11	88.0	3.8	2.8	○
比較例5	1.0	0.6	750		240	60	7	40	0.1以下	6.8	2.9	×
6	1.5	0.9	750		240	60	7	22	0.1以下	5.7	2.7	×
7	0.7	0.5	750	240		60	7	58	0.1以下	7.0	3.0	×
8	2.5	1.5	750	240		60	7	8	224	2.2	2.7	○

表 - 3

	開始剤	多官能末端処理剤	単量体					分子量	熔融流動性	耐衝撃性	透明性	成形性
	n-ブチルリチウム(g)		全スチレン(g)	全イソブレン(g)	全ブタジエン(g)	最初のスチレンの場合(%)	全添加回数	数平均分子量($\times 10^4$)	M I 値(200℃・5 kg)(g/10分)	アイゾット衝撃ノッチ付(kg・cm/cd)	H A Z E (%)	外観
実施例7	0.5		750	240		55	7	29	0.8	6.8	2.4	○
8	0.5		750	240		65	7	28	1.0	6.7	2.3	○
9	0.5		750	240		75	7	30	0.7	6.8	2.4	○
比較例9	0.5		750	240		45	7	30	0.2	2.5	2.4	○
10	0.5		750	240		80	7	29	1.1	2.0	2.3	○
実施例10	0.5		650	320		62	5	29	1.1	8.2	2.7	○
11	0.5		750	240		67	5	28	1.0	6.7	2.3	○
12	0.5		900	120		67	5	28	1.0	5.8	2.0	○
比較例11	0.5		600	450		67	5	28	1.0	8.9	4.0	○
12	0.5		950	90		63	5	27	1.1	1.6	1.9	○

表 - 4

	開始剤	多官能末端 処理剤	単 量 体					分 子 量	熔融流動性	耐衝撃性	透 明 性	成 形 性
	n-ブチル リチウム (g)		全スチレン (g)	全イソブレン (g)	全ブタジエン (g)	最初のスチ レンの場合 (%)	全添加回数	数 平 均 分 子 量 ($\times 10^4$)	M I 値 (200℃・5 kg) (g/10分)	アイゾット衝撃 ノッチ付 (kg・cm/cm)	H A Z E (%)	外 観
実施例13	0.5		750	240		65	3	28	1.0	6.8	2.4	○
14	0.5		750	240		65	6	28	1.0	6.9	2.4	○
15	0.5		750	240		55	11	27	1.1	6.8	2.6	○
比較例13	0.5		750	240		10	6	29	0.8	3.2	2.8	○